

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-102272  
 (43)Date of publication of application : 13.04.2001

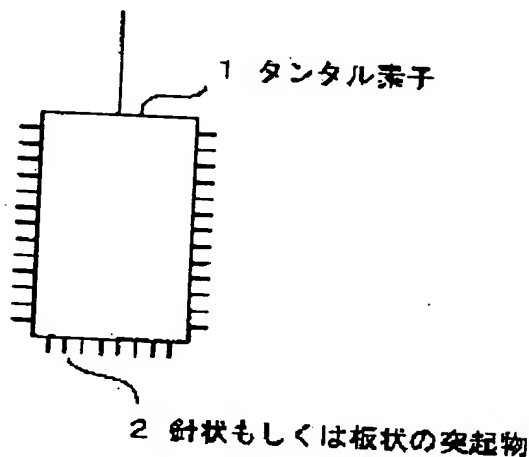
(51)Int.Cl. H01G 9/052

(21)Application number : 11-277419 (71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP  
 (22)Date of filing : 29.09.1999 (72)Inventor : YOKOYAMA YUTAKA

(54) TANTALUM SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion of a solid electrolytic layer composed of conductive high-molecular compound to a tantalum element surface.  
 SOLUTION: A tantalum element formed at 40 V is dipped in manganese carbonate 0.01% aqueous solution at 25° C for 10 minutes. After dipping, the tantalum element is heated to 400° C for 30 minutes, and manganese oxide is deposited on the tantalum element. After the tantalum element is dipped in pyrrole 0.2 M/acetoneitrile solution at 10° C for 5 minutes, the element is dipped in paratoluene sulfonic acid 0.04 M/acetoneitrile solution at 0° C for 60 minutes, and polypyrrole is formed. After this operation is repeated ten times, carbon paste, silver paste and silver adhesive agent are spread on the surface, electrodes are removed, and resin mold is performed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-102272

(P2001-102272A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 G 9/052

識別記号

F I

H 0 1 G 9/05

データベース (参考)

K

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-277419

(22) 出願日

平成11年9月29日 (1999.9.29)

(71) 出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72) 発明者 横山 豊

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(74) 代理人 100081961

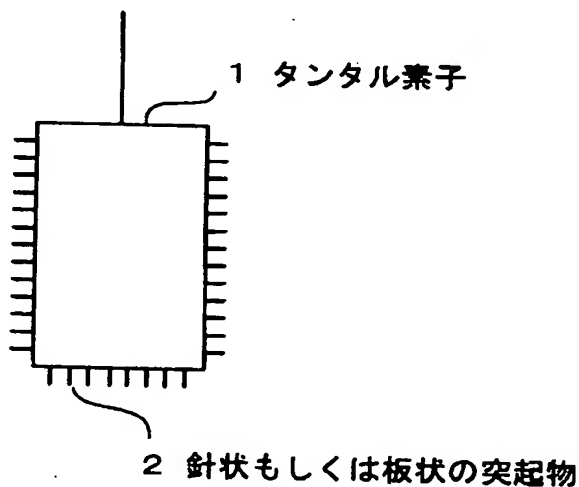
弁理士 木内 光春

(54) 【発明の名称】 タンタル固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性高分子化合物からなる固体電解質層のタンタル素子表面への付着性を向上させる。

【解決手段】 炭酸マンガノ、0.01%水溶液に、40Vで化成したタンタル素子を25℃、10分間浸漬する。浸漬後、このタンタル素子を400℃で30分間加熱して、タンタル素子上に酸化マンガンを析出させる。このタンタル素子を、ピロール0.2M/アセトニトリル溶液に10℃、5分間浸漬後、バタトルエンスルホン酸0.04M/アセトニトリル溶液に0℃、60分間浸漬して、ポリピロールを形成させる。この操作を10回繰り返した後、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を塗布し、電極を取り出して樹脂モールドする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タンタル粉末を焼結してなるタンタル素子の表面に酸化皮膜が形成され、この酸化皮膜上に導電性高分子化合物からなる固体電解質層を形成してなるタンタル固体電解コンデンサにおいて、

前記酸化皮膜が形成されたタンタル素子の外表面に、針状又は板状の突起物が形成され、この突起物によって前記導電性高分子化合物が保持されていることを特徴とするタンタル固体電解コンデンサ。

【請求項2】 前記突起物が金属酸化物よりなることを特徴とする請求項1に記載のタンタル固体電解コンデンサ。

【請求項3】 前記金属酸化物が、二酸化マンガ、二酸化珪素、酸化タンタルあるいは酸化ニオブのいずれかであることを特徴とする請求項2に記載のタンタル固体電解コンデンサ。

【請求項4】 タンタル粉末を焼結してなるタンタル素子の表面に酸化皮膜を形成し、このタンタル素子を金属炭酸塩の溶液に浸漬した後、加熱して、タンタル素子の外表面に金属酸化物からなる針状又は板状の突起物を形成し、その後、モノマーと酸化剤の重合反応によって、タンタル素子の外表面に導電性高分子化合物を形成することを特徴とするタンタル固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項5】 タンタル粉末を焼結してなるタンタル素子の表面に酸化皮膜を形成し、このタンタル素子を金属酸化物の溶液に浸漬した後、乾燥して、タンタル素子の外表面に金属酸化物からなる針状又は板状の突起物を形成し、その後、モノマーと酸化剤の重合反応によって、タンタル素子の外表面に導電性高分子化合物を形成することを特徴とするタンタル固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項6】 タンタル粉末を焼結してなるタンタル素子の表面に酸化皮膜を形成し、このタンタル素子を金属酸化物とモノマーの混合溶液に浸漬した後、乾燥して、タンタル素子の外表面に金属酸化物からなる針状又は板状の突起物を形成し、その後、モノマーと酸化剤の重合反応によって、タンタル素子の外表面に導電性高分子化合物を形成することを特徴とするタンタル固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項7】 タンタル粉末を焼結してなるタンタル素子の表面に酸化皮膜を形成し、このタンタル素子を金属酸化物とモノマーと酸化剤の混合溶液に浸漬した後、乾燥して、タンタル素子の外表面に金属酸化物からなる針状又は板状の突起物を形成し、その後、モノマーと酸化剤の重合反応によって、タンタル素子の外表面に導電性高分子化合物を形成することを特徴とするタンタル固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、タンタル固体電解コンデンサ及びその製造方法に係り、特に、導電性高分子化合物からなる固体電解質層のタンタル表面への付着性を向上させるべく改良を施したタンタル固体電解コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、タンタル固体電解コンデンサは、タンタル粉末を焼結して得た焼結体と、この焼結体表面に形成されたタンタルの酸化皮膜と、この酸化皮膜上の固体電解質と、更に固体電解質上に形成されたグラファイト層及び銀層などの導電体層とからなっている。このコンデンサは有極性であって、通常、金属タンタルが陽極側電極となり、固体電解質上の導電体層が陰極側電極となる。

【0003】 この固体電解質としては、従来、二酸化マンガが多用されていたが、近年、コンデンサ特性及び信頼性の改良を図るべく、例えば、特公平4-56445号公報などに開示されているような、導電性を付与したポリピロールなどの導電性高分子化合物を用いたものが提案されている。

【0004】 このような導電性高分子化合物を固体電解質として用いた固体電解コンデンサは、上記公報にも記載されているように、二酸化マンガを用いたものに比べて次のような優れた特性を持っている。

(1) 導電性高分子化合物の導電率が二酸化マンガの導電率に比べて数十倍大きいので、高周波特性に優れ、近年の電子機器の動作周波数の高周波化に対応することができる。

【0005】 (2) 二酸化マンガを用いたコンデンサでは、硝酸マンガを熱分解して二酸化マンガを形成するので、製造工程中で200～300℃の熱ストレスが、酸化皮膜を形成した焼結体に加えられるため、酸化皮膜に欠陥が生じ漏れ電流が増大することがある。これに対して、導電性高分子化合物を固体電解質として用いたコンデンサでは、製造工程中でこのような高温で熱処理をする必要がないので、酸化皮膜の劣化がなく、長期間使用したときの特性変化及び故障発生が少なく、信頼性に優れている。

(3) 酸化皮膜に欠陥が生じた場合に、これを修復する、いわゆるセルフヒーリングの温度が二酸化マンガに比べて低いため、微少漏れ電流領域で酸化皮膜欠陥の修復が行われるので、この点でも信頼性が高い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 この種の固体電解コンデンサにおいて、固体電解質としての導電性高分子化合物の形成方法には、大別して電解酸化重合による方法と化学酸化重合による方法との二つがある。

【0007】 この電解酸化重合による方法は、モノマーに電荷を印加することによって、高分子化しながら、誘電体酸化皮膜の表面に導電性高分子化合物を形成するも

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を

【0017】(3) 金属酸化物にモノマーを混合し、この溶液にタンタル素子を浸漬して乾燥し、この金属酸化物とモノマーの混合物をタンタル素子の外表面に付着させる。そして、酸化剤を、この工程の前にタンタル素子に付着させておくか、この工程の後に付着させて、その後、重合させる。その後、モノマーと酸化剤の重合反応によって、タンタル素子の内部と外表面に導電性高分子化合物を形成するという工程を数回繰り返す。なお、金

属酸化物をモノマーに含有させる場合の金属酸化物の含有量は、モノマー量に対して1.0~0.01%が好ましく、より好ましくは0.5~0.05%である。

【0018】(4)金属酸化物にモノマーと酸化剤を混合し、この溶液にタンタル素子を浸漬して乾燥し、この金属酸化物とモノマーと酸化剤の混合物をタンタル素子の外表面に付着させ、その後に重合させる。その後、モノマーと酸化剤の重合反応によって、タンタル素子の内部と外表面に導電性高分子化合物を形成するという工程を数回繰り返す。なお、金属酸化物をモノマー及び酸化剤に含有させる場合の金属酸化物の含有量は、モノマー及び酸化剤量に対して1.0~0.01%が好ましく、より好ましくは0.5~0.05%である。

【0019】このように、導電性高分子化合物の重合反応の前にタンタル素子上に予め針状もしくは板状の突起物を形成しなくても、モノマー、又はモノマーと酸化剤の混合液に金属酸化物を混合し、この混合溶液を用いて重合反応を進行させても良いことが分かった。なお、タンタル素子の外表面への突起物の形成は、数回繰り返す導電性高分子化合物の形成工程の途中であっても良く、この場合でも本発明の効果が得られることが分かった。また、上記金属酸化物の溶液は、粘度が高い方が望ましい。その理由は、金属酸化物の溶液の粘度が高いと、金属酸化物の溶液がタンタル素子内へ侵入せず、突起物はタンタル素子の外表面にのみ形成されるからである。

【0020】(タンタル固体電解コンデンサの製造方法) 続いて、本発明に係るタンタル固体電解コンデンサの製造方法の一例について説明する。すなわち、導電性高分子化合物としてポリピロールを用いる場合には、上記のようにして表面に針状もしくは板状の突起物を形成したタンタル素子を、ピロール0.2M/アセトニトリル溶液に、10℃、5分間浸漬後、パラトルエンスルホン酸0.04M/アセトニトリル溶液に0℃、60分浸漬して、ポリピロールを形成させる。この操作を10回繰り返した後、ポリピロール層の表面に、カーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を順次塗布し、電極を取り出して樹脂モールドして、電解コンデンサを作製する。

【0021】ここで、パラトルエンスルホン酸溶液に浸漬する温度を“0℃”としたのは、以下の理由によるものである。すなわち、ピロールモノマーと酸化剤との反応はかなり速いので、低温状態としておかなければ、酸化剤がタンタル焼結体の内部へ浸透していく途中で、焼結体の空孔部の入口付近でポリピロールを形成してしまい、このポリピロールが障害となって、酸化剤がタンタル焼結体の内部へ浸透していくことができなくなり、タンタル焼結体の内部でのポリピロールの形成量が減少してしまうからである。

【0022】また、導電性高分子化合物としてポリチオフェンを用いる場合には、上記のようにして表面に針状

もしくは板状の突起物を形成したタンタル素子を、3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマーとパラトルエンスルホン酸鉄塩の40%ブタノール溶液を体積比で1:9に混合した溶液に、20℃、10分間浸漬する。その後、40℃で2時間空気中で重合させる。この操作を7回繰り返した後、ポリチオフェン層の表面に、カーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を順次塗布し、電極を取り出して樹脂モールドして、電解コンデンサを作製する。

【0023】(作用・効果) 上記のようにしてタンタル素子上に金属酸化物からなる突起物が形成されると、この突起物によって導電性高分子化合物からなる固体電解質層が保持されるので、タンタル素子への付着性が向上する。また、金属酸化物はタンタル素子の表面に均等に形成されるので、タンタル素子の角部やエッジ部においても導電性高分子化合物が生成され、その結果、モールド時のストレスにも耐えることができるため、ショートが発生を防止し、漏れ電流を大幅に低減することができると考えられる。

【0024】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明に係る固体電解コンデンサは、以下の実施例1~4のように作成した。また、比較例として、タンタル素子上に針状もしくは板状の突起物が形成されていない固体電解コンデンサを用いた。

【0025】(実施例1) 炭酸マンガノ0.01%水溶液に、40Vで化成したタンタル素子を25℃、10分間浸漬する。浸漬後、このタンタル素子を400℃で30分間加熱して、タンタル素子上に酸化マンガンを析出させる。このタンタル素子を、ピロール0.2M/アセトニトリル溶液に10℃、5分間浸漬後、パラトルエンスルホン酸0.04M/アセトニトリル溶液に0℃、60分浸漬して、ポリピロールを形成させる。この操作を10回繰り返した後、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を塗布し、電極を取り出して樹脂モールドし、評価用コンデンサとした。

【0026】(実施例2) 炭酸マンガノ0.01%水溶液に、40Vで化成したタンタル素子を25℃、10分間浸漬し、その後60℃で30分、温風乾燥させた。このタンタル素子を、3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマーとパラトルエンスルホン酸鉄塩の40%ブタノール溶液を体積比で1:9に混合した溶液に、20℃、10分間浸漬する。その後、40℃で2時間空気中で重合させる。この操作を7回繰り返した後、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を塗布し、電極を取り出して樹脂モールドし、評価用コンデンサとした。

【0027】(比較例1) 40Vで化成したタンタル素子に、上記実施例1と同様の方法でポリピロールを形成させ、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着

剤を塗布し、電極を取り出して樹脂モールドし、評価用コンデンサとした。

【0028】（比較例2）40Vで化成したタンタル素子に、上記実施例2と同様の方法でポリエチレンジオキシチオフェンを形成させ、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を塗布し、電極を取り出して樹脂モールドし、評価用コンデンサとした。

【0029】（実施例3）40Vで化成したタンタル素子を、パラトルエンスルホン酸40%アセトニトリル溶液に20℃、10分間浸漬し、60℃で30分間、温風乾燥させた。その後、このタンタル素子を、二酸化珪素0.01%を含有したピロール0.2M/アセトニトリル溶液に0℃、60分間浸漬し、化学重合させる。この操作を3回繰り返した後、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を塗布し、電極を取り出して樹脂モールドし、評価用コンデンサとした。

【0030】（実施例4）40Vで化成したタンタル素子を、パラトルエンスルホン酸鉄塩の40%ブタノール溶液に20℃、10分間浸漬し、60℃で30分間、温風乾燥させた。その後、このタンタル素子を、二酸化珪素0.01%を含有した100%3,4-エチレンジオキシチオフェン液に20℃、10分間浸漬し、化学重合させる。この操作を3回繰り返した後、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を塗布し、電極を取

り出して樹脂モールドし、評価用コンデンサとした。

【0031】（比較例3）40Vで化成したタンタル素子を、パラトルエンスルホン酸40%アセトニトリル溶液に20℃、10分間浸漬し、60℃で30分間、温風乾燥させた。その後、このタンタル素子を、ピロール0.2M/アセトニトリル溶液に0℃、60分間浸漬し、化学重合させる。この操作を3回繰り返した後、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を塗布し、電極を取り出して樹脂モールドし、評価用コンデンサとした。

【0032】（比較例4）40Vで化成したタンタル素子を、パラトルエンスルホン酸鉄塩の40%ブタノール溶液に20℃、10分間浸漬し、60℃で30分間、温風乾燥させた。その後、このタンタル素子を、100%3,4-エチレンジオキシチオフェン液に20℃、10分間浸漬し、化学重合させる。さらにこの操作を3回繰り返す。その後、表面にカーボンペースト、銀ペースト及び銀接着剤を塗布し、電極を取り出して樹脂モールドし、評価用コンデンサとした。

【0033】【比較結果】上記の方法により得られた実施例1乃至実施例4と、比較例1乃至比較例4の固体電解コンデンサの電気的特性を表1に示す。

【0034】

【表1】

	ショート数	ショート品を除く 漏れ電流の最大値(μA)
実施例1	0/100	0.3
実施例2	0/100	0.5
比較例1	2/100	158
比較例2	1/100	560
実施例3	0/100	1.2
実施例4	0/100	2.5
比較例3	3/100	430
比較例4	3/100	780

【0035】まず、タンタル素子の表面に酸化マンガン析出させた実施例1及び実施例2について考察する。表1から明らかなように、比較例1においては100例中2例にショートが発生し、比較例2においては100例中1例にショートが発生したのに対し、実施例1及び実施例2においてはショートはまったく発生しなかった。

【0036】また、ショート品を除く漏れ電流の最大値を調べたところ、導電性高分子化合物としてポリピロールを用いた比較例1では“158μA”であったのに対し、同様に導電性高分子化合物としてポリピロールを用

いた実施例1では“0.3μA”であり、実施例1における漏れ電流の最大値は、比較例1の約0.19%に低減した。

【0037】一方、導電性高分子化合物としてポリチオフェンを用いた比較例2の漏れ電流の最大値は“560μA”であったのに対し、同様に導電性高分子化合物としてポリチオフェンを用いた実施例2では“0.5μA”であり、実施例2における漏れ電流の最大値は、比較例2の約0.09%に低減した。

【0038】このように、タンタル素子上にマンガ酸化物を析出させたものは、エレメントの角部やエッジ部

にも導電性高分子化合物が生成されていることが観察された。一方、比較例では、タンタル素子の角部やエッジ部への導電性高分子化合物の付着量が少なかったり、付着できていない状況が観察された。その結果、比較例においてはモールド時のストレスの影響を受け、結果的にショートが発生並びに漏れ電流が大きくなったと推定される。

【0039】続いて、モノマー溶液に二酸化珪素を含有した実施例3及び実施例4について考察する。表1から明らかなように、比較例3及び比較例4共、100例中3例にショートが発生したのに対し、実施例3及び実施例4においてはショートはまったく発生しなかった。

【0040】また、ショート品を除く漏れ電流の最大値を調べたところ、導電性高分子化合物としてポリピロールを用いた比較例3では“ $430\mu\text{A}$ ”であったのに対し、同様に導電性高分子化合物としてポリピロールを用いた実施例3では“ $1.2\mu\text{A}$ ”であり、実施例3における漏れ電流の最大値は、比較例3の約0.28%に低減した。

【0041】一方、導電性高分子化合物としてポリチオフェンを用いた比較例4の漏れ電流の最大値は“ $780$

$\mu\text{A}$ ”であったのに対し、同様に導電性高分子化合物としてポリチオフェンを用いた実施例4では“ $2.5\mu\text{A}$ ”であり、実施例4における漏れ電流の最大値は、比較例4の約0.32%に低減した。

【0042】このことから、金属酸化物をモノマーに混ぜた場合も、導電性高分子化合物のタンタル素子への付着力が増し、モールド時のストレスの影響を回避できたと考えられる。

【0043】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、化学酸化重合法によっても、導電性高分子化合物からなる固体電解質層のタンタル表面への付着性を向上させることができ、優れた電気的特性を得ることができるタンタル固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

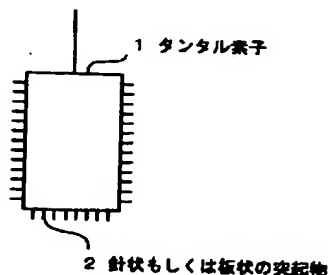
【図1】表面に金属酸化物を析出させたタンタル素子を示す図

【符号の説明】

1…タンタル素子

2…針状もしくは板状の突起物

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**